

**NEGATIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE AND  
MANUFACTURE OF PRINTING PRESS PLATE**

Patent Number: JP11348446  
Publication date: 1999-12-21  
Inventor(s): SHIMIZU SHINJI; WATANABE YASUYUKI; KOJIMA YASUHIKO; OE KOJI; TASHIRO  
NAMIYUKI  
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC  
Requested Patent: JP11348446  
Application  
Number: JP19980165050 19980612  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41N1/14; G03F7/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negative lithographic printing plate original plate for directly writing digital image information from a computer by using a high energy and a method for manufacturing a printing press plate using it.

**SOLUTION:** The negative lithographic printing plate original plate of a first aspect comprises a thermosensitive composition containing a substance for absorbing a light to heat, anion self-water dispersible resin particles having a mean particle size of 0.005 to 15 micrometer and a fluorosurfactant and coating a support having a hydrophilic surface. The method for manufacturing a printing press plate using the original plate comprises the steps of image-like exposing according to a high energy light based on digital image information from a computer, developing the image information with an alkali aqueous solution, and posttreating the developed image.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348446

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-165050	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成10年(1998)6月12日	(72) 発明者	清水 真司 群馬県館林市大街道1-9-14
		(72) 発明者	渡辺 泰之 千葉県千葉市花見川区瑞穂2-1-1-20 -1409
		(72) 発明者	児島 靖彦 埼玉県鴻巣市赤見台1-14-3-403
		(72) 発明者	小江 紘司 埼玉県北本市東間5-90
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型平版印刷版原版および印刷刷版作製方法

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー光を用いて、コンピューターからのデジタル画像情報を、直接書き込むことのできるネガ型平版印刷版原版及びそれを用いた印刷刷版の作製方法を提供する。

【解決手段】 第一の構成は、光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を含有する感熱性組成物を、親水性表面を持つ支持体上に塗設したことを特徴とするネガ型平版印刷版原版であり、第二の構成は、前記した原版を用いた印刷刷版の作製方法であって、コンピューターからのデジタル画像情報に基づく高エネルギー光による画像露光工程、アルカリ水溶液による現像工程、後処理工程を有することを特徴とする印刷刷版の作製方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性表面を持つ支持体の上に、光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を含有する感熱性組成物層を有することを特徴とするネガ型平版印刷版原版。

【請求項2】 請求項1記載の光を吸収し熱を発生する物質が、グラフト重合された顔料である請求項1記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項3】 請求項2記載のグラフト重合された顔料が、グラフト重合されたカーボンブラックである請求項1又は2記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項4】 請求項1記載の光を吸収し熱を発生する物質が、染料である請求項1記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項5】 アニオン型自己水分散性樹脂粒子が、アニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程とから製造された微小粒子である請求項1～4のいずれかに記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項6】 アニオン型自己水分散性樹脂粒子が、アニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造された微小粒子である請求項1～4のいずれかに記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項7】 アニオン型自己水分散性樹脂粒子が、アニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造されたものであって、該第二工程が、該転相乳化後に、中和された酸基を逆中和させる工程を含むものである請求項6に記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項8】 アニオン型自己水分散性樹脂が、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基及び硫酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸基を有する酸基含有重合性単量体類及び又は酸基含有重合性オリゴマー類を必須成分として用いて得られる共重合体である請求項1～7のいずれかに記載のネガ型平版印刷版原版。

【請求項9】 請求項1～8に記載のネガ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版を作製する方法であって、①高密度エネルギー光による画像露光工程、②感熱性組成物層の非画像部を湿式法により除去して印刷版画像を形成する工程、③水洗、ガム引き及び乾燥工程の各工程を有することを特徴とする平版印刷版作製方法。

【請求項10】 前記した「③水洗、ガム引き及び乾燥

工程」中に、印刷版のバーニング処理を含む請求項9に記載の平版印刷版作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷分野で使用される平版印刷版に関し、特にコンピューター等によるデジタル信号から直接書き込み製版できるいわゆるコンピューターツウプレート（CTP）版として用いられるネガ型平版印刷版原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来コンピューターのデジタル信号から直接製版するシステムとしては、①可視光レーザーを使用した電子写真法によるもの、②可視光レーザーによる露光と後処理によるもの、③近赤外から赤外のハイパワーレーザーによる露光と後処理によるもの、④銀塩の拡散転写を利用したもの、⑤放電やハイパワーレーザー光によりシリコンゴム層を破壊することによるもの、⑥従来からの感光性画像形成層を持つ平版印刷版（PS版）の上にマスク層を設け、マスク層に画像形成し、後処理を経て印刷版を得るもの等が知られている。これらいずれの方法においても、現時点ではそれぞれ一長一短があり更なる検討が続けられているのが現状であるが、その中で特に③の技術による版材は、明室での取扱いが可能なこと、従来からのフィルムからの画像転写に伴う工程が省かれることにより、ボケやゴミの付着などの不具合がなくなること、また、近年に於けるレーザー光システムの著しい発展によりハイパワーレーザーが比較的容易に手に入るため、実用的に露光に際して十分なスピードが得られることや高解像度の画像が得られること、大きい版にも対応できること、などから現実的な版材として注目されている。

【0003】 従来の近赤外から赤外のハイパワーレーザーを光源とした印刷版材としては、後工程としての現像システムの観点から分類すると、特開平7-214744号、同7-281423号、同9-156069号等に開示された熱転写技術を基本とする版材が提案されているが、画像解像度が必ずしも充分でない、印刷耐用性が悪い、画像転写に伴う再現性が不充分である等画像の再現性や印刷適応性に満足できるシステムではなかった。また、別な技術として、特開平7-244373号、同8-048020号、同8-267701号、同8-292556号、同9-029925号、同9-109352号、同9-123383号M等による、画像露光後剥離現像法によって印刷版材を得る方法が開示されているが、剥離現像が必ずしも完全には行われず画像に欠陥が生じる、親水性部分の濡れが充分でなく地汚れの発生や印刷に際して水揚げり不足が発生する等、熱転写技術と同様画像の再現性や印刷適応性に満足できるシステムではなかった。更に又、特開平7-186562号、同8-099477号、同8-108660号、同

9-141819号、同9-171249号、同9-171250号、同9-236926号、同10-016423号、同10-026834号、同10-029292号、日本特許公報第2530448号等による湿式現像を伴わないシステムが開示されているが、画像の解像度には問題がないものの、印刷に際してブランク汚れが発生する、水揚げが悪く水が絞れない、耐刷性に不足している等の点から満足できるものではなかった。

【0004】上述したように、現時点では画像露光後の後処理として湿式の現像システムを伴わないシステムでは、印刷に際して何らかの実的な問題が生じているのが現状である。そこでこの様な問題のない湿式の現像システムによるネガ型平版印刷原版としては、特開平7-306528号、同9-179292号によるジアソニウム基を含有した樹脂とカーボンブラックとから構成された版材があるがジアソニウム基の存在のため保存安定性が悪く実用的でなかった。また特開平9-274317号にはキノンジアド化合物を使用し、赤外線レーザー光による露光とUV光線全面露光の2度に亘る光照射により印刷版材を得る方法が開示されているが、感度が遅く露光操作を2度行う問題があった。更に又、最も開発技術が集中しているシステムとして、特開平7-020629号、同7-271029号、同8-234426号、同9-185160号、同9-197668号、同9-197671号、同9-202873号、同9-208925号、同9-221652号、同9-221654号、同9-176112号、同9-183960号、同9-183961号、同9-222731号、同9-239945号、同9-244226号、同9-244233号等による熱による酸発生物質を利用した印刷版材があるが、酸発生物質の保存安定性に問題がある、酸発生に伴うカチオン重合反応を完遂するために露光の前又は後で加熱処理を必要とし、そのため網点の再現性に問題が生じる等実用上の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の課題は、コンピューター等のデジタル信号から直接製版可能であり、更に現像処理に当たっては従来の処理装置が利用でき、印刷においても従来の印刷装置をそのまま利用できる高密度エネルギー光書き込み型コンピューターツウプレート版であるネガ型平版印刷原版を提供することである。

【0006】本発明の第二の課題は、本発明の方法に従って作製されたネガ型平版印刷原版は、特別な安全光を必要とせず、通常の室内照明灯等の下で作業を行っても支障なく良好な印刷版を作製することが可能な作業性の改善されたネガ型平版印刷原版を提供することである。

【0007】本発明の第三の課題は、高密度エネルギー光を効率良く吸収して熱エネルギーに変換し、しかも結

果として鮮鋭な高解像度の潜像が得られる、アニオン型自己水分散性樹脂粒子を必須成分とする感熱性組成物を提供することである。

【0008】更に、本発明の第四の課題は、上述の課題を解決した本発明によるネガ型の平版印刷原版を使用して、印刷に必要な解像度の高い良好な印刷版を作製でき得る印刷版作製方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、親水性表面を持つ支持体の上に、光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10～300、かつ平均粒径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を主構成成分として含有する感熱性組成物層を設けたネガ型平版印刷原版を作製し、「①高密度エネルギー光による画像露光、②感熱性組成物層の非画像部を湿式法により除去して印刷版画像を形成する工程、③必要に応じバーニング処理を含む、水洗、ガム引き及び乾燥工程」、によって平版印刷版作製することにより達成することができた。

【0010】本発明は、感熱性組成物層への高密度エネルギー光による書き込み画像形成の機構として、いわゆるPS版等に於ける光エネルギーとモノマーによる重合反応（ネガ型PS版）あるいは光エネルギーによるポリマーの部分分解反応に伴う改質（ポジ型PS版）のごとき光化学反応を利用した機構とは異なり、光エネルギーの吸収により発生した熱により画像部の樹脂粒子が相互に熔融・融着して画像を形成し、その後処理液を使用した湿式法により未変性の非画像部を溶解除去して印刷版の画像を得ると言う、新しい方法を見出したことにより行われたもので、本発明による画像形成工程は物質の物理化学的な変化を利用した機構によるものであり、従来の技術とは全く異なる原理に基づく方法であると言える。

【0011】すなわち、本発明の第一の構成は、親水性表面を持つ支持体の上に、光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10～300でかつ平均粒径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を含有する感熱性組成物層を有することを特徴とするネガ型平版印刷原版である。

【0012】又、本発明は、前記した光を吸収し熱を発生する物質が、グラフト重合された顔料、グラフト重合されたカーボンブラック又は染料であるネガ型平版印刷原版を含む。

【0013】又、本発明は、前記したアニオン型自己水分散性樹脂粒子が、アニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程とから製造された微小粒子であるネガ型平版印刷原版を含む。

【0014】更に、本発明は、前記したアニオン型自己

水分散性樹脂粒子が、アニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造された微小粒子であるネガ型平版印刷版原版を含む。

【0015】更に、本発明は、前記したアニオン型自己水分散性樹脂粒子が、アニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造されたものであって、該第二工程が、該転相乳化後に、中和された酸基を逆中和させる工程を含むものであるネガ型平版印刷版原版を含む。

【0016】更に、本発明は、前記したアニオン型自己水分散性樹脂が、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基及び硫酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸基を有する酸基含有重合性単量体類及び又は酸基含有重合性オリゴマー類を必須成分として用いて得られる共重合体であるネガ型平版印刷版原版を含む。

【0017】本発明の第二の構成は、ネガ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版作製する方法であって、①高密度エネルギー光による画像露光工程、②感熱性組成物層の非画像部を湿式法により除去して印刷版画像を形成する工程、③必要に応じて印刷版のバーニング処理を含む、水洗、ガム引き及び乾燥工程の各工程を有することを特徴とする平版印刷版作製方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は、親水性表面を持つ支持体の上に、高密度エネルギー光に対して極めて感度の高い感熱性組成物層を塗設することを特徴とするが、以下に本発明の感熱性組成物層について詳細に説明する。

【0019】本発明においては、感熱性組成物層中に光を吸収し熱を発生する物質を含有することが必須であるが、このような物質として種々の顔料又は染料を用いることができる。

【0020】本発明に使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス便覧、「最新顔料便覧」

(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料その他ポリマー結合色素等があげられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔

料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これら具体例の中でも特に近赤外線ないし赤外線レーザーを吸収して効率よく熱を発生し、しかも経済的にすぐれた物質としてカーボンブラックが好ましく用いられる。

【0021】これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いても良く、公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(たとえば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法などが考えられる。これらの表面処理方法については、「金属炭酸の性質と応用」(幸書房)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている。特に、本発明の感熱性組成物層に好ましく用いられるのは、グラフト重合により分散溶媒中への分散性を改良したグラフト化カーボンブラックである。

【0022】本発明に用いられるグラフト化カーボンブラックは、カーボンブラックの存在下で、重合開始剤を用いてビニルモノマーの重合を行い、系内で生成する成長ポリマー鎖を粒子表面で補足する方法、カーボンブラック表面へ導入した重合開始基からグラフト鎖を成長させる方法、カーボンブラック表面の官能基と反応性ポリマーとの反応による方法等により合成して用いることができ、今日では種々の官能基をもった分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、それらを本発明に用いることができる。これらグラフト化カーボンブラックに関しては、「カーボンブラック便覧第3版、(カーボンブラック協会編)1995年、167頁」、「カーボンブラックの特性と最適配合および利用技術(技術情報協会)1997年、111頁」等に詳しく説明されており、いずれも本発明に好適に使用される。

【0023】グラフト化されたカーボンブラックの具体例としては、不飽和ポリエステルをカーボンブラックにグラフトした後各種ビニルモノマーとのラジカル重合を行ったもの、カーボンブラックとラウロイルペルオキシドとの反応により得られるC<sub>18</sub>-ペルオキシド基と各種ビニルモノマーとのラジカル重合反応物、アゾ基を導入したカーボンブラックと各種ビニルモノマーとのラジカル重合反応物、カーボンブラック表面に導入したアシリウムパークロレートとビニルモノマー、ラクトン、環状エーテル、環状アセタール等とのカチオン開環重合物、カーボンブラックに導入されたクロルメチル基と2-オキサゾリン類とのカチオン開環異性化重合反応物、カーボンブラックに導入されたベンジリウムパークロレートとビニルモノマー、ラクトン、及び環状エーテル等とのカチオングラフト重合物、カーボンブラックに導入されたカリウムカルボン酸基とβ-プロピオラクトンのアニ

オン開環重合物、カーボンブラックに導入されたカリウムカルボン酸基とエポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合物、カーボンブラック／ブチルリチウム複合体とメチルメタアクリレートやアクリロニトリルとのアニオングラフト重合物、カーボンブラックに導入されたアミノ基と $\alpha$ -アミノ酸-N-カルボン酸無水物との開環重合物、カーボンブラックの表面に導入された高反応性の官能基、例えば、イソシアナート基、アシルアジド基、アシルクロリド基、エポキシ基、クロロトリアジニル基、活性エステル基等とポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンジオール、シリコンジアミン及びポリエチレンイミン等とのグラフト重合物などを挙げることができる。

【0024】特にこれらグラフト重合されたカーボンブラックの中で、感熱性組成物層を形成する為に必要な塗工液中に於いて酸価が10～300の樹脂粒子と混合して好適に分散し得るものとして、アニオン性基をグラフト重合物中に含有するものが挙げられる。その様なアニオン性基としては、燐酸基、スルホン基、硫酸基、とりわけ好適にはカルボキシル基が挙げられる。この様な、アニオン性基として好ましいカルボキシル基をカーボンブラックのグラフト樹脂中に導入する方法の例について述べる。

【0025】カルボキシル基を有するビニル系グラフト重合体は、カルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物をグラフト重合することによって、又は予めカルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合することによって得られた重合物をカーボンブラックにグラフトすることによって容易に製造することができる。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチル等のイタコン酸モノアルキル類等が挙げられる。

【0026】その他、無水マレイン酸等の酸無水基を有する重合性モノマーをグラフト重合して得られる酸無水基含有グラフト重合体に、ブチルアルコール等のモノアルコールを付加する方法、水酸基を有する重合性モノマーをグラフト重合して得られる水酸基含有ビニル系グラフト重合体に、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法等によってもカルボキシル基を導入することができる。

【0027】カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、三官能以上の多塩基酸等のカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオール等の水酸基を有する化合物とを適宜選択して、溶融法、溶剤法等の公知の方法により脱水縮合させてポリエステル樹脂を製造する際に、カルボキシル基が残存するように反応すれば良い。カルボキシル基は、主に、ポリエス

テル樹脂を構成する二塩基酸または多塩基酸等に由来する未反応のカルボキシル基である。得られたポリエステル樹脂をカーボンブラック反応性基にグラフトすることによって、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂でグラフトされたカーボンブラックを得ることができる。

【0028】その他にポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、水酸基を有する線状又は分岐ポリエステル樹脂に、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸などの酸無水基含有化合物を付加する方法、水酸基を有するポリエステル樹脂、好ましくは線状ポリエステル樹脂に、例えば無水ピロメリット酸等のテトラカルボン酸二無水物を反応した、カルボキシル基を導入すると同時に鎖伸張する方法等も採用できる。

【0029】更に、ポリエステル樹脂によってグラフト化されたカーボンブラックに、前述したカルボキシル基を有する重合性モノマーを含む重合性モノマーを更にグラフト重合する方法によってもカルボキシル基を導入できる。

【0030】カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂によってグラフト化されたカーボンブラックは、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基及び水酸基を併有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させることによって容易に製造することができる。

【0031】本発明に用いる顔料の粒径は、0.01～15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、0.05～5マイクロメートルの範囲にあることがさらに好ましい。

【0032】顔料の使用量は、感熱性組成物層の全固形分に対して、1～70重量%、更に好ましくは10～50重量%である。添加量が1重量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても共存する樹脂を溶融するのに十分な熱量とはならず、添加量が70重量%より多い場合には、発生する熱量が多すぎて燃焼や破壊等の現象が起き、画像を形成するのに適当な溶融潜像を形成することが困難である。

【0033】本発明に用いる染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「色材工学ハンドブック」色材協会編、朝倉書店刊、1989年、「工業用色素の技術と市場」シーエムシー刊、1983年、「化学便覧、応用化学編」日本化学会編、丸善書店刊、1986年）に記載されている公知のものが使用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノリン染料、メチン染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料等の

染料が挙げられる。これらの染料の中、赤外光もしくは近赤外光を吸収するものが特に好ましい。赤外光もしくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、同59-84356号、同59-202829号、同60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、同58-181690号、同58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、同58-224793号、同59-48187号、同59-73996号、同60-52940号、同60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434875号記載のシアニン染料、米国特許第5156938号記載の近赤外吸収剤等を挙げることができる。さらに、米国特許第3881924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号等に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4283475号記載のペンタメチンチオピリリウム塩、特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、米国特許第4756993号に記載の近赤外吸収染料等も挙げることができる。

【0034】次いで、本発明の感熱性組成物層を構成する必須材料としての、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子について説明する。

【0035】本発明の感熱性組成物層における樹脂材料の役割としては、まず高密度エネルギー光の照射を受けた顔料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、発生した熱により樹脂粒子が熱的に熔融・融着して変性し、溶解度が著しく低下するものである。この時、樹脂粒子自身が熱変性により大きく性質を変える必要はなく、熱変性によって分散している顔料又は染料を包み込み感熱性組成物層として熱変性を行えば良いことである。この熱変性を効率良く行わせるには、樹脂粒子の平均粒子サイズが0.005～15マイクロメートルである必要がある。すなわち、粒子サイズが15マイクロメートルより大きい場合には、発生した熱を受けた樹脂粒子が熔融・融着するには十分ではなく、粒子サイズが0.005マイクロメートルよりも小さい場合には実質的に実用化に当たって経済的ではない。また、本発明の平版印刷版原版は画像処理を行うことを目的として使用されるものであり、あまり粒子サイズの大きい樹脂粒子、すなわち15マイクロメートルより大きい粒子を使用するのは画像処理における解像度が低下してしまうと言う別の問題も

ある。また、樹脂粒子の粒度分布に関しては、粒度分布が狭い程受熱作用に基づく熱融着反応分布がシャープであり、それだけ形成される熱画像の解像度が上がり好ましい。

【0036】一方、感熱性組成物層の非画像部は、現像処理中において用いるアルカリ性水溶液に除去される必要がある、この現像における非画像部の除去を効率よく行わせるには、樹脂粒子がアルカリ水溶液に可溶なアニオン性基を持つ必要がある。このようなアニオン性基としては、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及び硫酸基等があるが、とりわけ好適に用いられるのはカルボキシル基である。樹脂粒子中における必要カルボキシル基量は、樹脂1gを中和するのに必要なKOHmg数量で表された酸価で表されることができ、本発明に使用される樹脂粒子は酸価が10～300である必要がある。酸価が10を下回る場合には、現像液による溶解現象が十分ではなく、酸価が300を超える場合には塗工に際して粘度が高くなる、又はネガ平版印刷版原版の保存に際して保存安定性が悪くなる等の不都合が生じる。

【0037】従って、感熱性組成物層の樹脂粒子に求められる特性としては、塗布溶液中に顔料又は染料成分とよく均一に分散し、乾燥後は安定な塗膜を形成し、熱変性に当たっては上記の如き作用を発揮し得るものであり、このような特性を持った樹脂粒子として、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルの樹脂粒子で粒度分布の狭いものを挙げることができる。

【0038】さらに本発明におけるネガ型平版印刷版原版の製造工程において、感熱性組成物層の塗布溶液が親水性表面を持つ支持体上に塗布され、その後乾燥工程において乾燥されるが、この乾燥工程において効率よく実用的に乾燥されしかも樹脂粒子が融解等の熱変性を起こさないことが望ましく、このためには本発明の樹脂粒子のガラス転移温度が50℃以上であることが好ましい。50℃未満の温度で樹脂粒子の熱変性を伴うことなく乾燥することも可能ではあるが、この様な場合には乾燥効率が悪く実用的ではない。

【0039】次に本発明の感熱性組成物層に用いる樹脂粒子を得るための方法について述べる。微小樹脂粒子を製造する方法としては、従来、粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法および転相乳化法が知られているが、粉碎法による方法では微小樹脂粒子を製造するには多大の粉碎エネルギーを要するとか、實際上1マイクロメートル以下の微粒子を精度良く得ることは困難であること、得られる微粒子が不定形であるため混合・分散に当たって不都合が生じるなど、本発明の感熱性組成物層に用いる微小樹脂粒子の製造方法としては不適当である。また、懸濁重合法による方法では、やはり實際上1マイクロメートル以下の微小樹脂粒子を得ることが困難であることや、懸濁重合に用いた懸濁安定剤が粒子表面に残留して除去

が困難であり、感熱性組成物層に添加した場合に感熱特性に悪影響を与えるなどの理由から不適当である。また、乳化重合法によれば、粒子サイズに限れば本発明の微小樹脂粒子作製方法として採用出来得るが、生成した樹脂粒子表面に存在する乳化安定剤を除去することが困難で感熱性組成物層に添加した場合に感熱特性に悪影響を与える、塗布時にハジキが生じるなどの理由で好ましくない。

【0040】一方、転相乳化法は、特開平3-221137号や特開平5-66600号に記述されているように、水不溶性の液体及び／又は固体物質から成る微小樹脂粒子を製造する際に、水媒体の作用下で、平均粒子径が数マイクロメートル以下の水準に自己分散する分散能を有するいわゆる自己水分散性樹脂類を用いて微小樹脂粒子を形成せしめる方法で、実質的に乳化と転相を同時に行う方法である。この転相乳化法によれば、特別の分散安定剤を必要としないし、特別の機器を必要とすることもなく微小樹脂粒子が得られ、懸濁重合法や乳化重合法では製造の難しいポリエステル樹脂を主成分とする微小な樹脂粒子を製造できると言う特徴も有しており、本発明による感熱性組成物層に用いる微小樹脂粒子を製造する方法として最も優れた方法である。

【0041】すなわち、本発明はまず感熱性組成物層に好適に用いられる酸価が10～300、平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子を提供するものであり、該粒子がアニオン型自己水分散性樹脂を有機溶媒中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散された組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、必要に応じ有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造された製造方法をも合わせ提供するものである。

【0042】本発明のアニオン型自己水分散性樹脂における親水基となる酸基は、化学結合を通して樹脂中に導入されており、この酸基が有機塩基もしくは無機塩基により中和されることで水媒体中でアニオンとなり、親水性を呈する。このような酸基としては具体的には、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基又は硫酸基等を挙げることができる。このような酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した有機連続相（O相）に、塩基を加えて中和したのち、水媒体（W相）を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の相変換（いわゆる転相乳化）が行われて不連続相化し、樹脂が水媒体中に微小の粒子となって分散安定化される。こうした特性を有する樹脂が、本発明のアニオン型自己水分散性樹脂である。

【0043】従って、本発明においては、アニオン型自己水分散性樹脂が感熱性組成物層を構成する微小樹脂粒子となる。本発明に用いられる当該樹脂としては、酸基を有する重合性単量体類と、この酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類とを、重合開始剤の存在下に、

共重合せしめて得られるものを挙げるができる。こうした酸基含有重合性単量体類の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または2-スルホエチルメタクリレート等を挙げるができる。

【0044】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレンもしくはクロロスチレン等のスチレン系モノマー（芳香族ビニルモノマー）類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 $n$ -ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸デシル又はアクリル酸ドデシル等の各種アクリル酸エステル類：メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 $n$ -ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 $n$ -アミル、メタアクリル酸イソアミル、メタアクリル酸 $n$ -ヘキシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸 $n$ -オクチル、メタアクリル酸デシル又はメタアクリル酸ドデシル等の各種メタアクリル酸エステル類：アクリル酸ヒドロキシエチル又はメタアクリル酸ヒドロキシプロピル等の各種ヒドロキシル基含有モノマー類： $N$ -メチロール（メタ）アクリルアミド又は $N$ -ブトキシ（メタ）アクリルアミド等の各種 $N$ -置換（メタ）アクリル系モノマー類を挙げるができる。

【0045】以上のモノマーの組み合わせにより導かれる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と重合性不飽和基含有オリゴマーとの共重合体であってもよい。さらにかかる重合性不飽和基含有オリゴマー中に酸基を有するものを使用してもよい。このような重合性不飽和基含有オリゴマーとしては、例えば、ビニル変性ポリエステル、ビニル変性ウレタン又はビニル変性エポキシ化合物等を挙げるができる。具体例としては、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸、 $\alpha$ -テルピネン無水マレイン酸付加物、トリオールモノアリアルエーテル、ペンタエリスリットジアリアルエーテルもしくはアリアルグリシジルエーテル等の各種化合物の重縮合ないしは付加により重合性不飽和結合（ビニル基）が導入される。

【0046】さらに、ポリエステル中に酸基を導入せしめるには、例えば、フタル酸の如き二塩基酸を過剰に用いることによればよく、それによって末端にカルボキシル基を有するものが得られるし、あるいは、無水トリメ



リット酸の使用によって、主鎖中に酸基を有するものが得られる。

【0047】又、上記したビニル変性ウレタンとしては、例えば、グリセリンモノアリルエーテル又は1, 2-結合を含むブタジエンポリオール等の如き、各種のポリオールとジイソシアネートとの付加重合などにより得られる。あるいは、末端にイソシアネート基を有するウレタンと水酸基含有重合性単量体類との付加反応等によっても、ビニル結合が導入される。また、ジメチロールプロピオン酸等を、ポリオール成分として加えることによっても、ポリウレタン中に酸成分を導入せしめることができる。

【0048】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、例えば、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が1, 000～4, 000の範囲内のものを挙げることができる。

【0049】又、ビニル変性エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ樹脂の末端エポキシ基とアクリル酸又はメタクリル酸のカルボキシル基とを反応せしめたもの等を挙げることができる。

【0050】さらに、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシジル基含有重合性単量体を付加せしめた重合性ビニル基を有する重合性単量体類のオリゴマーが得られる。ここで用いられる重合性単量体類は、前掲したものの中から選ばれる。

【0051】そのほかに、マクロモノマーとして市販されている、例えば、東亜合成化学工業（製）の、末端ビニル変性のオリゴマーもまた、使用することができる。言うまでもなく、重合性ビニル基を有するオリゴマーであれば、上述した種類や方法に限定されるものではない。

【0052】これら共重合体を得るための重合には、通常嫌気下で重合開始剤を用いて行われる。重合開始剤としては、通常の公知のものが使用できるが、代表的な具体例を挙げれば、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、又は2-エチルヘキサノエート等の各種過酸化物；又はアゾビスイソブチロニトリル又はアゾビスイソバレロニトリル等の各種アゾ化合物を挙げることができる。

【0053】反応溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素化合物類；メタノール、エタノール、プロパノール又はブタノール等の各種アルコール類；セロソルブ又はカルピトール等の各種エーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトン等の各種ケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の各種エステル類；ブチルセロソルブアセテート等の各種エーテルエステル類等々の有機溶剤を使用することができる。

【0054】好ましくは、後述する第二工程に於いて相

転移が容易に起こり、第三工程において、容易に脱溶剤され得るアセトン、メチルエチルケトン又は酢酸エチル等の、いわゆる低沸点有機溶剤の使用が適切である。

【0055】重合条件は、通常、50℃～150℃の温度範囲内で、窒素雰囲気下で行われるが、勿論、これのみに限られたものではない。得られる共重合体の酸基の量としては、酸価として10～300、好ましくは15～200、更に好ましくは20～150が適切である。

【0056】また、酸基を含む共重合体は、微小樹脂粒子として十分な堅さを保持する必要から、ある程度以上の分子量を有するものが好ましく、通常、3, 000～100, 000の範囲の数平均分子量、好ましくは5, 000～50, 000の範囲の数平均分子量である。分子量が3, 000より小さいものは、粒子強度が弱くて感熱性組成物層の物理的強度が充分とならず、一方分子量が100, 000よりも大きい場合には、転相乳化時に於ける増粘の度合いが大きくなり、その結果、粒径のコントロールとか、粒径の分布が広がる等の影響があり、いずれの場合も好ましくない。

【0057】また、乾燥時の融着、あるいは、高温環境下でのブロッキングなどを防止するため、本発明によるアニオン型自己水分散性樹脂のガラス転移温度としては50℃以上が適切である。

【0058】以上のような樹脂の他にも、本発明で用いられる当該アニオン型自己分散性樹脂としては、ウレタン樹脂、例えば、特公平1-287183号公報に示されたウレタン樹脂ディスパージョンであるとか、エポキシ樹脂、例えば、特開昭53-1228号、同55-3481号又は同55-9433号に記述されるような各種のエポキシ化合物を挙げることができる。

【0059】本発明のアニオン型自己水分散性樹脂粒子の調整方法としては、まず、第一工程として、上述のアニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤に溶解または分散させることである。この方法としては、通常の攪拌機器を使用することができる。必要に応じ加熱、加温して溶解ないし分散を加速させることも可能である。

【0060】第二工程は、有機溶剤に溶解または分散させたアニオン型自己水分散性樹脂を塩基で中和したのちに、水媒体中への転相乳化を行う段階である。有機溶剤に溶解または分散されたアニオン型自己水分散性樹脂は、塩基で中和されたのちに、水媒体を加えていくことによって、W/OからO/Wへの樹脂相の変換が瞬時に行われ、水媒体中に樹脂粒子が生成する。従来の重合法では、まず粗微粒子単位粒子の形成化、すなわち未だ樹脂とはなっていないが、重合反応により樹脂微粒子となり得るような単位の粒子（多くは液状）と、引き続いて樹脂微粒子の形成化（重合反応）との二つの工程から成るものであり、それぞれが独立した形の別々の工程として実行されていた。これに対し、本発明においては、上記工程が区別されることもなく、自己水分散性樹脂の転

相乳化を利用することで、全く同時に、かつ全く瞬時に進行すると言う点に特徴がある。

【0061】第二工程で使用する塩基としては、無機の塩基性化合物として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩類、及びそれらの炭酸塩、それらの酢酸塩等、及びアンモニア等が挙げられる。有機の塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を使用することができる。塩基性化合物はそのまま用いてもよいが、通常は水溶液の形態として用いる。

【0062】次いで、本発明における第二工程には、微小樹脂粒子の形成に加え、もう一つの重要な因子となる粒径のコントロールが含まれる。基本的にはアニオン型自己水分散性樹脂中に含まれる酸基を中和する塩基の量でコントロールされる。本発明の方法においては、適宜、塩基による中和量（中和に要する塩基の量）を酸基の10～100モル%の範囲内で変化させることによって、サブミクロン（1マイクロメートル未満）から30マイクロメートルまでの粒径のものを、任意に、得ることができる。この粒径のコントロールの容易さもまた、本発明の一つの特徴となるものである。しかも、実質的に水媒体中の粒子化は転相乳化と言う樹脂の自己水分散能を利用しているために、各種の溶剤と溶質とが均一に混合される程度のシアをかけていれば、何ら特別の手段を講じることなく、正規分布を為す微小樹脂粒子が得られる。

【0063】第二工程における転相乳化に用いることのできる機器としては、公知慣用の攪拌機が使用できる。特に、粒子径をサブミクロン以下に制御する場合は、乳化分散機等の使用がより好ましい。例えば、一般的に高速剪断タービン型分散機といわれるもので、ホモミキサー（特殊機化工業社製）、ディスパー（特殊機化工業社製）、ウルトラ・タラックス（ドイツ）、ケディミル（アメリカ）、シャーフロー（アメリカ）、シルバートンミキサー（イギリス）、ハレルホモジナイザー（ドイツ）等が挙げられる。また、スラッシャー（三井鉱山株式会社製）やキャビトロン（株式会社ユーロテック製）のような高速回転するローターとそれに噛み合うステータによる連続乳分散機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業株式会社製）、マイクロホモジナイザー（みづほ工業株式会社製）、マントン・ゴーリンホモジナイザー（ゴーリン社製）やナノマイザー（ナノマイザー株式会社製）のような特殊形状のチャンバーとポンプの供給エネルギーとの相互作用による乳化分散機、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー製）のような駆動部のない静止型管内連続混合器が挙げられる。

【0064】ここで、転相までのシアが弱すぎると、

粒度分布が広がる傾向が見られる。又、シアが過度に強すぎると、生成した粒子が破壊され、凝集物や極めて微細なる粒子が生じ、ひいては分布が広がる。しかしこのような場合でも、本発明による微粒子は正規分布を為して得られるものである処から、粒度分布をさらに揃えるためには、分級するとしても一部に限って分級すればよい。かくて分級された微小樹脂粒子は、第一工程に戻し、有機溶剤に再溶解または再分散することで再利用することが可能である。

【0065】本発明の微小樹脂粒子は、通常は水分散体としてそのまま用いるが、水媒体を除き、粉末状のドライ樹脂微粒子とすることも勿論可能である。

【0066】第三工程は、有機溶剤や水媒体を除き、粉末状のドライ微小樹脂粒子を得るものである。第二工程で得られた微小樹脂粒子は、水媒体中に分散しているために、まず、吸引濾過により、樹脂粒子のウェットケーキを得た後、ジェットミル等で乾燥を行うか、あるいはスプレードライヤー等の公知慣用の方法により、粉末状の微小樹脂粒子を得ることができる。

【0067】本発明による粉末状の微小樹脂粒子を得る場合、酸基が、特に、塩基で中和された酸基が表面を覆っているため、場合によっては粒子間の相互作用によって、乾燥工程で凝集し融着する傾向が見られる。このような問題は、第二工程で微小樹脂粒子化を終了した後、無機酸ないしは有機酸によって逆中和せしめて、酸に戻すことによって解決される。すなわち、こうした逆中和による酸へのバック化で、水媒体中での安定性を失わせしめ、それによって水媒体との分離を容易ならしめしかも粒子間の相互作用を失わせしめ、それによって、乾燥中での融着を防ぐと言うものである。この場合、濾過法またはスプレードライ法などの、公知慣用の技術によって乾燥された微小樹脂粒子は、凝集も融着も全く認められない。

【0068】以上の様にして得られた転相乳化法による樹脂粒子は、感熱性組成物層における樹脂粒子の組成比として、20～90重量%で用いられ、好ましくは30～70重量%が用いられる。樹脂粒子の組成比が20重量%より少ない場合には、熱変性による物理的特性の変化が過剰となり画像部の品質に問題が生じることになり、組成比が90重量%を超える場合には熱変性による物理特性変化が十分ではなく現像処理における現像性等に問題が生じる。

【0069】本発明の感熱性組成物層には、弗素系界面活性剤が添加される。弗素系界面活性剤の作用としては、感熱性組成物層塗布液を親水性表面の支持体上に塗布するに際して、塗布品質を向上させるレベリング剤としての作用が第一に挙げられる。弗素系界面活性剤を添加する第二の効果は、感熱性組成物層の塗布液において、含有される樹脂粒子やカーボンブラックなどの粒子相互間の作用に基づく凝集力を中和し、分散性を高める

作用が考えられる。

【0070】弗素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有磷酸塩等のアニオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有カルボキシベタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等のノニオン性弗素系界面活性剤等を挙げることができる。

【0071】これら弗素系界面活性剤の使用は単独で用いても、2種以上を併用しても良い。又、本発明の感熱性組成物層中への弗素系界面活性剤の添加量は、感熱性組成物層固形分に対して0.001～20重量%であり、好ましくは0.01～10重量%である。0.001重量%より少ない場合は、感熱性組成物層塗布液の塗布に際して十分なレベリング効果が得られない。又、20重量%を越えて添加した場合は、現像処理中に感熱性組成物層が剥離する等の問題が生じてしまう。

【0072】本発明の感熱性組成物層を親水性表面を持つ支持体上に設けるには、親水性表面を持つ支持体上に感熱性組成物層塗布液を塗布し乾燥することにより作製することができる。感熱性組成物層塗布液の作製には、一例を示せば、まず、顔料又は染料を水又は水と有機溶剤の混合溶媒に分散させることである。分散機としては、超音波分散機、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペンダー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等がある。又この時使用される有機溶剤は、水と均一に溶解し得る低沸点の有機溶剤であって、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、酢酸、プロピオン酸等である。

【0073】又、グラフト化カーボンブラックの場合には、分散と同時に分散溶媒中での安定化を図るための添加剤を必要とする。添加剤としては、グラフト化剤のカウンターイオンを構成するカチオンとして、各種低級の有機第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第4級アミン等、アルカリ金属類、アルカリ土類金属等の無機イオン等、又アニオンとしては各種有機カルボン酸類、有機スルホン酸類、有機燐酸類、アミノカルボン酸類等を挙げることができる。又、別の安定化用添加剤と

しては、各種界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤としては、ハジキやムラ等が生じない界面活性剤が選んで使用され、具体的には、各種カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、磷酸塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪族アミン塩及びその4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤等が挙げられるが、好適には弗素系界面活性剤が使用される。

【0074】また、本発明のアニオン型自己水分散性樹脂の微小樹脂粒子が、水不溶性溶剤と共に水媒体中に分散した状態で、しかも必要樹脂量を含有している場合には、前述のアニオン型自己水分散性樹脂の微小樹脂粒子製造第二工程終了後、樹脂粒子を含有した水媒体をそのまま先に調整した顔料の調整液に添加して用いることができる。

【0075】一方、樹脂粒子が粉末状の微粒子として得た場合には、水及び/又は水に可溶な有機溶剤中に強制分散させて均一な溶液とした後、先に調整した顔料または染料の調整液に添加して用いる。この時強制分散させるために、塩基が十分に中和されていない場合には、粒子相互間の凝集などの不都合が生じることが多い。このとき用いることのできる塩基としては、各種低級の有機第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第4級アミン等、アルカリ金属類、アルカリ土類金属等の無機イオン等が好ましく用いられる。

【0076】次に、所定量の弗素系界面活性剤をそのまま直接、あるいは水及び/又は水に可溶な有機溶剤に溶解して、先に調整した顔料と樹脂粒子の混合液に添加すれば良い。

【0077】尚、顔料又は染料の分散調整液と樹脂粒子分散調整液と弗素系界面活性剤溶液の混合添加順序については各種方式が考えられ、必ずしもここに記述した方法のみによる必要はなく、いずれの混合方法でも良い。

【0078】このようにして調整された感熱性組成物層塗布液は更に、塗布性向上のための塗布助剤、例えば、粘度調整のため各種天然水溶性高分子や合成水溶性高分子、水溶性の有機溶剤（メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、酢酸、プロピオン酸等）、消泡剤（シリコン系及び弗素系等）、各種界面活性剤（アニオン性、ノニオン性、カチオン性）等を添加することができる。

【0079】以上のようにして作製された感熱性組成物層塗布液は、好ましくは塗布溶液中の固形成分が1～50重量%に調整された後、親水性表面を持つ支持体上に塗布される。塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法及びスプ

レー塗布法等を挙げることができる。

【0080】上記のようにして、親水性表面を持つ支持体の上に塗布された感熱性組成物層塗布液は、30～150℃で10秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を使用して乾燥される。乾燥後の感熱性組成物層の塗布量は、0.5～3.5g/m<sup>2</sup>である。塗布量が0.5g/m<sup>2</sup>より少ない場合には、印刷刷版としての特性が不十分であり、塗布量が3.5g/m<sup>2</sup>を越えた場合には高密度エネルギー光による書き込みに際して熱変性を生じるのに十分な熱量が得られない。

【0081】本発明のネガ型感熱性画像形成層の支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙やプラスチックフィルムに金属層を真空蒸着もしくはラミネートなどの技術により設けた複合材料等があげられる。これらのうち、特にアルミニウム及びアルミニウム被覆された複合支持体が望ましい。

【0082】アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。例えば、粗面化方法としてブラシ研摩法、ボール研摩法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の方法及びこれらの組み合わせが挙げられ、特に電解エッチングの使用を含む粗面化方法が好ましい。

【0083】電解エッチングの際に用いられる電解液としては、酸、アルカリ又はそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられ、これらのうちで特に塩酸、硝酸又はそれらの塩を含む電解液が好ましい。更に、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸又はアルカリの水溶液にてデスマット処理される。こうして得られたアルミニウム板は、陽極酸化処理されることが望ましく、特に硫酸又は燐酸を含む浴で処理する方法が望ましい。

【0084】又、必要に応じて米国特許第2,714,066号、同3,181,461号に記載されている珪酸塩処理（珪酸ナトリウム、珪酸カリウム）、米国特許第2,946,638号に記載の弗化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247号記載のホスホモリブデート処理、英国特許第1,108,559号記載のアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,433号記載のポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093号や英国特許第1,230,447号に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951号に記載のフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-18291号に記載の親水性有機高分子化合物と2価の金属

との塩による処理、特開昭59-101651号に記載のスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによって親水化処理を行ったもの、特開昭60-64352号に記載の酸性染料による着色を行ったもの、米国特許第3,658,662号記載のシリケート電着等の処理を行うことができる。

【0085】また、砂目立て処理および陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴等によって行われる。

【0086】次に本発明のネガ型平版印刷版原版を使用して、印刷刷版を作製する方法について説明する。

【0087】本発明のネガ型平版印刷版原版は、コンピューター等からのデジタル画像情報を基に、高密度エネルギー光を使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピューターツープレート（CTP）版である。本発明のネガ型平版印刷版原版に画像を形成することのできる高密度エネルギー光光源としては、発振波長が300nmから950nmまでの各種半導体レーザー、炭酸ガスレーザー（発振波長：10.6nm）、YAGレーザー（発振波長：532nm・1064nm）、エキシマレーザー（発振波長：193nm・308nm・351nm）アルゴンレーザー（発振波長：488nm）等があり、いずれの場合も、光源の特定波長を吸収し熱に変換でき得る適当な顔料または染料を前述した顔料または染料の中から選び、感熱性組成物層に添加することにより使用できる。

【0088】本発明の感熱性組成物層は、高密度エネルギー光により画像を書き込まれた後、現像処理によって非画像部が湿式法により除去される。この際使用される現像液は、アルカリ剤を含有したアルカリ性水溶液である。

【0089】すなわち本発明のネガ型平版印刷版原版の現像液に用いられるアルカリ剤の具体例としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三燐酸のナトリウム又はアンモニウム塩、メタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ剤、モノ、ジ、又はトリメチルアミン、モノ、ジ、又はトリエチルアミン、モノ又はジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノ、ジ、又はトリエタノールアミン、モノ、ジ、又はトリイソプロパノールアミン、エチレンジイミン等の有機アミン化合物類が挙げられる。

【0090】これらのアルカリ剤の含有量は、0.005～10重量%で、好ましくは0.05～5重量%である。0.005重量%より少ないと現像が不良となり、10重量%より多いと現像に際してネガ型感熱性画像形成層を侵す等の悪影響を及ぼす。

【0091】本発明のネガ型平版印刷版原版の現像液には有機溶剤を添加しても良く、その具体例としては、例

例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、*n*-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等を挙げることができる。

【0092】これら有機溶剤の含有量は、20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下である。

【0093】さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩、アルカリ可溶性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物、ポリ燐酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*n*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*N*-メチル-*N*-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、弗素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤等を用いることができる。

【0094】本発明に用いる現像液の組成に関しては、上記の組成のものが使用されるが、実用上は市販されているネガ型PS版用又はポジ型PS版用の現像液を用いることができる。市販されている濃縮タイプのネガ用現像液を1~200倍に希釈したものが、本発明によるネガ型平版印刷版原版的現像液として使用可能である。

【0095】本発明によるネガ型平版印刷版原版的現像処理条件は、温度15℃~40℃、時間は1秒~2分間、であり、画像書き込みの終了したネガ型平版印刷版原版的現像液に浸漬し、その後、水洗することにより行われる。必要に応じ、軽く表面を擦る等しても良い。

【0096】現像を終えた本発明のネガ型平版印刷版原版的は、水洗及び／又は水系の不感脂化剤による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース等の水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性合成高分子等の水溶液が挙げられ、必要に応じ、これらの水系の不感脂化剤に酸や界面活性剤等が加えられる。その後、不感脂化後乾燥し、印刷版として印刷に使用される。

【0097】得られた印刷版の耐刷性を増すことを目的として、上記の印刷版をバーニング処理して印刷版とすることが好ましい。バーニング処理方法としては、まず上記までの処理方法によって得られた印刷版

を水洗し、リンス液やガム液を除去したのちスキージする。次いで、整面液を版面に適量注ぎ、専用スポンジを使用して版全体にムラなく引き伸ばす。スポンジを絞り余分な整面液を拭き取る。版の乾燥機内で、版上の整面液を乾燥させる。バーニングオープン中で180~300℃の温度条件下、1分~30分間バーニングを行う。版が冷めた後整面液を水洗により除去し、ガム引きして乾燥したのち印刷版とする、と言う処理工程により実施することができる。

【0098】本発明に用いる整面液は、バーニング処理後に地汚れが発生しないように、バーニング処理を施す前に処理する水溶液として専ら用いられるものであり、その主たる組成として、各種界面活性剤、特に好ましくはアニオン性界面活性剤及び／又は弗素系界面活性剤を0.005~30重量%、及びpHを2~11、好ましくは3~10の範囲に保つために各種の酸、アルカリあるいは塩類が添加される。アニオン性界面活性剤として好ましい具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸のアルデヒド縮合物、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート、アルキルスルホネート等のスルホン酸基含有活性剤、ラウリル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル系活性剤等を挙げることができる。また弗素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有燐酸塩等のアニオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有カルボキシペタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等のノニオン性弗素系界面活性剤等を挙げることができる。又、酸としては、硝酸、硫酸、燐酸のような鉱酸、クエン酸、琥珀酸、シュウ酸、酒石酸、酢酸、林檎酸、フィチン酸、有機ホスホン酸、ポトリエンスルホン酸、キシレンスルホン酸等を挙げることができる。又これら酸のカリウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、あるいはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩等を挙げることができる。

【0099】さらに本発明の整面液には、天然物又は天然物の変性体又は合成高分子重合体であって、皮膜形成能を有する高分子化合物も全重量に対して0.0001~3重量%添加することができる。また、防腐剤、消泡

剤、着色剤等も添加することができる。

【0100】本発明によるネガ型平版印刷版原版を使用して、良好な印刷版を作製する好ましい方法としては、まず、本発明によるネガ型平版印刷版原版をYAGレーザーや赤外線半導体レーザー等の高密度エネルギー光を光源とした画像露光機に装着し、コンピューターからのデジタル情報を直接本発明のネガ型平版印刷版原版上に画像書き込みを行うことである。この際、本発明によるネガ型平版印刷版原版は露光の前後の取扱いにおいて、特別の安全光を必要とせず通常室内光の下で作業を進めることができるという特徴を持っている。

【0101】次いで、市販されているポジ型またはネガ型PS版用現像液を希釈して得られる現像液を用いて現像処理を行い、非画像部を除去する。

【0102】このときの現像条件は、一般に市場で行われているネガ型またはポジ型PS版の現像条件と通常は同じでよい。

【0103】その後、水洗及び／又は水系の不感脂化剤により処理を施したのち乾燥して印刷版を得ることができる。

【0104】尚、上記現像処理工程は一工程づつ実施しても差し支えないが、実用的にはこれら作業を一貫して行うことのできる自動現像機を使用するのが作業工程が容易であり、好ましい。

【0105】更に、本発明による印刷版は耐刷性を増す為にパーニング処理を施して印刷に供することが好ましい。

【0106】

【実施例】次ぎに本発明を実施例によりさらに詳しく具体的に説明するが、もとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0107】（参考例1；アクリルポリマー微粒子の合成例）攪拌装置、還流装置、温度計付き乾燥窒素導入管、滴下装置を備えた1Lの四つ口フラスコにメチルエチルケトンの400gを仕込み、80℃に昇温した。ステレンの80g、メタクリル酸メチルの238.9g、メタクリル酸の24.5g、アクリル酸ブチルの56.6g、パーブチルO「日本油脂（株）製の重合開始剤の商品名」の8gをよく混合した溶液を2時間かけて滴下した。8時間攪拌後、パーブチルOの0.5gを加え、さらに、8時間攪拌することによって、乾燥固形分比が49.5%、酸価39.1、数平均分子量が20000なるアクリルポリマーが得られた。乾燥固形分比は、試料溶液約1部を秤量するとともに、120℃で、1時間乾燥後の試料を秤量し、その質量比により求めた。数平均分子量は、GPCにより測定し、ポリスチレン換算の分子量をもって記した。酸価は、所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めた。

【0108】上記のアクリルポリマーの溶液100gを

トリエチルアミンの2.71gで中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150gの水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。さらに150gの水を加えた後、得られた分散液を30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することによって、乾燥固形分比33.7%、平均粒径0.12マイクロメートルのアクリルポリマー微粒子の水分散体が得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。

【0109】（参考例2；ポリエステル微粒子の合成例）攪拌装置、精溜管、乾燥窒素導入管、温度計を備えた2Lの四つ口フラスコに、テレフタル酸の397.6g、イソフタル酸の397.6g、エチレングリコールの144.9g、ネオペンチルグリコールの243.6gを仕込み、160℃まで昇温した。ジブチル錫オキサイドの0.5gを加えて260℃まで6時間かけて昇温しながら脱水反応を行った後、精溜管をデカンターに代えたとともにキシレンの30gを加えて、260℃で水を共沸除去しながらさらに4時間攪拌した。最後に、降温してメチルエチルケトンの500gで希釈して、酸価19.3、乾燥固形分比65.5%の両末端にカルボキシル基を有するポリエステルが得られた。酸価は、所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めた。乾燥固形分比は、試料溶液約1gを秤量するとともに、120℃で、1時間乾燥後の試料を秤量し、その質量比により求めた。

【0110】上記ポリエステルの溶液100gにメチルエチルケトンの30gを加え、トリエチルアミンの2.36gで中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150gの水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。さらに150gの水を加えた後、得られた分散液を30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することによって、乾燥固形分比30.0%、平均粒径0.30マイクロメートルのポリエステル微粒子の水分散体が得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。

【0111】（参考例3；ポリウレタン微粒子の合成例）攪拌装置、還流装置、乾燥窒素導入管、温度計を備えた1Lの四つ口フラスコに「パーノックDN-980」[大日本インキ化学工業（株）製のポリイソシアネートの商品名]の533g、2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸の33.5g、ジブチル錫ジラウレート0.05g及び酢酸エチルの300gを加え、80℃で3時間攪拌することによって乾燥固形分比が50.0%、NCO含有率6.80%なるポリウレタンプレポリマーの溶液が得られた。NCO（イソシアネート基）含有率は、所定量の試料溶液を秤量し、測定するイソシアネート基より過剰の濃度既知のジブチルアミ

ンの酢酸エチル溶液を一定量加えて反応せしめ、過剰のジ-n-ブチルアミンを濃度既知の塩酸水溶液で逆滴定することによって求めた。

【0112】上記ポリウレタンプレポリマーの溶液100gにメチルエチルケトンの30gを加え、トリエチルアミンの3.50gで中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150gの水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。さらに150gの水を加えた後、ジエチレントリアミンの2.51gを50gの水に溶解した水溶液を攪拌しながらゆっくりと加えた。次いで、得られた分散液を30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することによって、乾燥固形分比33.5%、平均粒径0.078マイクロメートルのウレタン微粒子の水分散体が得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めたウレタン微粒子の酸価は、31.2であった。

【0113】（実施例1）カーボンブラックCWA（アクリル酸樹脂でグラフト化されたカーボンブラック；カーボンブラック含有量55重量%；チバガイギー社製）30.0g、蒸留水45.0g、イソプロピルアルコール60.0g及びアンモニア水（NH<sub>3</sub>として28~30重量%含有）15.0gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過してカーボンブラックCWAの分散液を得た。この分散液は固形分を21.0重量%含有していた。

【0114】参考例1で得られたアクリル微粒子の水分散体36.0gに攪拌しながらカーボンブラックCWA分散液30.0g、蒸留水75.0g、メタノール30.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-177（大日本インキ化学製）0.02gをこの順番で加え、更に室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0115】厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのバミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>で陽極酸化処理して、2.7g/m<sup>2</sup>の酸化皮膜を形成し、水洗乾燥して支持体を得た。

【0116】この支持体にさきの塗布液を、ロッド番号#20のワイヤーバーを用いて塗布し、60℃4分間乾燥して、本発明の平版印刷版原版1を得た。乾燥塗布量は2.2g/m<sup>2</sup>であった。

【0117】平版印刷版原版1を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長808nm、露光エネルギー量150mJ/cm<sup>2</sup>；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：99希釈溶液を

用い、手現像にて30℃、10秒間現像した。さらに、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷刷版（1）を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0118】また、印刷刷版（1）を水洗、整面液（UT1；ポリクロームジャパン社製）処理した後、バーニングオープン（SPBO-1型；光陽化学製）中で240℃、10分間バーニングし、水洗、ガム引きして印刷刷版（1'）を作製した。

【0119】次に、印刷刷版（1）及び（1'）を用いて、印刷試験を実施した。印刷条件は、印刷機；「TOKO 820L」（東京航空計器株式会社製）、印刷速度5000枚/時間、印刷用紙；十条ダイヤコートB4、インキ；ジオスーG紅-S（大日本インキ化学工業製）、エッチ液；「PPスクリーン」（日研化学研究所製）湿し水；PPスクリーンを1：50に水で希釈して使用した。印刷画像の良好な印刷部数は印刷刷版（1）の場合1,200枚であり、印刷刷版（1'）の場合は2,000枚であった。

【0120】（実施例2）ブラックカラー用カーボンブラックHCF30.0g、蒸留水45.0g、イソプロピルアルコール60.0g及びテトラエチルアンモニウムハイドロキサイド10%水溶液45.0gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターにて濾過し、カーボンブラックの分散液を得た。この分散液は固形分を22.2重量%含有していた。

【0121】参考例2のポリエステル微粒子の水分散体40.0gに攪拌しながらカーボンブラック分散液35.0g、蒸留水240.0g、及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）を0.8重量%含有したメタノール溶液100.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0122】実施例1で作製した支持体に、塗布液をロッド番号#20のワイヤーバーを用いて塗布し、60℃4分間乾燥して、本発明の平版印刷版原版2を得た。乾燥塗布量は2.0g/m<sup>2</sup>であった。

【0123】平版印刷版原版2を用い、実施例1と同様に1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：99希釈溶液を用い、手現像にて30℃、10秒間現像した。更に、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷刷版（2）を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0124】また、印刷刷版（2）を水洗、整面液（UT1；ポリクロームジャパン社製）処理した後、バーニングオープン（SPBO-1型；光陽化学製）中で24

0℃、10分間バーニングし、水洗、ガム引きして印刷刷版(2')を作製した。

【0125】次に、印刷刷版(2)及び(2')を用いて実施例1と同様の印刷条件にて印刷テストを実施した。印刷画像の良好な印刷部数は印刷刷版(2)の場合1,000枚であり、印刷刷版(2')の場合には1,600枚であった。

【0126】(実施例3)参考例3で得られたポリウレタン微粒子の水分散体32.0gに攪拌しながら水110gを加えた後、予めオイルブラック2HB(東京化成)10.0gとメガファックF-470(大日本インキ化学工業製)1.0gとをイソプロパノール60gに強制分散した溶液を攪拌しながら加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0127】実施例1で作製した支持体に、塗布液をロット番号#20のワイヤーバーを用いて塗布し、60℃4分間乾燥して、本発明の平版印刷版原版3を得た。乾燥塗布量は $2.1\text{g/m}^2$ であった。

【0128】平版印刷版原版3を用い、実施例1と同様に1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1(ポリクロームジャパン社製)1:26希釈溶液を用い、手現像にて30℃、10秒間現像した。更に、水洗後、ガム液UG1(ポリクロームジャパン社製)処理を

施して乾燥し、印刷刷版(3)を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0129】また、印刷刷版3を水洗、整面液(UT1;ポリクロームジャパン社製)処理した後、バーニングオープン(SPBO-1型;光陽化学製)中で240℃、10分間バーニングし、水洗、ガム引きして印刷刷版(3')を作製した。

【0130】次に、印刷刷版(3)及び(3')を用いて実施例1と同様の印刷条件にて印刷テストを実施した。印刷画像の良好な印刷部数は印刷刷版(3)の場合には800枚であり、印刷刷版(3')の場合には1,200枚であった。

【0131】

【発明の効果】光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10~300でかつ平均粒子径が0.005~15マイクロメートルまでのアニオン型自己水分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を含有する感熱性組成物を、親水性表面を持つ支持体上に塗設した本発明によるネガ型平版印刷版原版は、コンピューターからのデジタル情報に基づく高エネルギー光による画像様露光、アルカリ水溶液による現像、後処理、バーニング処理などの工程処理を明室下で行うことにより、印刷可能な印刷刷版を容易に得ることができた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 田代 南征

千葉県袖ヶ浦市長浦駅前7-4-6